



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: 0 438 707 B1

12

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
15.12.93 Patentblatt 93/50

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: D21H 17/34

21 Anmeldenummer: 90124067.1

22 Anmeldetag: 13.12.90

### 54 Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton.

30 Priorität: 16.01.90 DE 4001045

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
31.07.91 Patentblatt 91/31

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
15.12.93 Patentblatt 93/50

84 Benannte Vertragsstaaten:  
DE ES FR GB IT SE

56 Entgegenhaltungen:  
EP-A-0 071 050  
EP-A-0 216 387

73 Patentinhaber: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-67063 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder: Auhorn, Werner  
Albrecht-Duerer-Ring 34e  
W-6710 Frankenthal (DE)  
Erfinder: Linhart, Friedrich, Dr.  
Richard-Kuhn-Strasse 37  
W-6900 Heidelberg (DE)  
Erfinder: Lorenjak, Primoz, Dr.  
Berner Weg 32  
W-6700 Ludwigshafen (DE)  
Erfinder: Kroener, Michael, Dr.  
Eislebener Weg 8  
W-6800 Mannheim 31 (DE)  
Erfinder: Sendhoff, Norbert, Dr.  
Auf der Wart 16  
W-6718 Gruenstadt (DE)  
Erfinder: Denzinger, Walter  
Wormser Landstrasse  
W-6720 Speyer (DE)  
Erfinder: Hartmann, Heinrich, Dr.  
Weinheimer Strasse 46  
W-6703 Limburgerhof (DE)

EP 0 438 707 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Jouve, 18, rue Saint-Denis, 75001 PARIS

**Beschreibung**

Aus der EP-A-0216387 ist bekannt, daß man Copolymerisate aus 95 - 10 mol-% N-Vinylformamid und 5 - 90 mol-% eines ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylpropionat, der C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, der Ester, Nitrile und Amide von Acrylsäure und Methacrylsäure in zumindest partiell hydrolysiert Form, bei der 30 - 100 mol-% der Formylgruppen aus dem Copolymerisat abgespalten sind, in Mengen von 0, 1 - 5 Gew.-%, bezogen auf trockene Fasern, dem Papierstoff vor der Blattbildung als Naß- und Trockenverfestigungsmittel für Papier zusetzt.

Aus der US-A-4 421 602 ist die Verwendung von partiell hydrolysierten Homopolymerisaten des N-Vinylformamid als Retentions-, Entwässerungs- und Flockungsmittel bei der Herstellung von Papier bekannt. Da in den Papierfabriken die Wasserkreisläufe immer stärker eingeengt werden, reichern sich im zurückgeführten Wasser anionische Verbindungen an, die die Wirksamkeit kationischer polymerer Prozeßchemikalien bei der Entwässerung von Papierstoff und die Retention von Füll- und Faserstoffen stark beeinträchtigen. Zur Entwässerung von Störstoffen enthaltenden Papierstoffen mit den kationischen Polymeren geht man in der Praxis daher so vor, daß man die Entwässerung dieser Papierstoffe zusätzlich in Gegenwart eines Fixiermittels durchführt. Als Fixiermittel verwendet man beispielsweise Kondensate aus Dicyandiamid und Formaldehyd oder Kondensate aus Dimethylamin und Epichlorhydrin, vgl. Tappi Journal, August 1988, Seiten 131 bis 134.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber den bisher gebräuchlichen Fixiermitteln wirksamere Produkte zur Verfügung zu stellen, die in Kombination mit kationischen Retentionsmitteln eine verbesserte Retentions-, Flockungs- und Entwässerungswirkung haben als bisher gebräuchliche Kombinationen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von Fixiermitteln und kationischen Retentionsmitteln, wenn man als Fixiermittel hydrolysierte Homo- und/oder Copolymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 % einsetzt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Papierstoffe entwässert, für deren Herstellung sämtliche Faserqualitäten, entweder allein oder in Mischung untereinander in Betracht kommen. Für die Herstellung des Papierstoffs wird in der Praxis Wasser verwendet, das zumindest teilweise oder vollständig von der Papiermaschine zurückgeführt wird. Es handelt sich hierbei entweder um geklärtes oder ungeklärtes Siebwasser sowie um Mischungen solcher Wasserqualitäten. Das zurückgeführte Wasser enthält mehr oder weniger größere Mengen an sogenannten Störstoffen, die bekanntlich die Wirksamkeit der kationischen Retentions- und Entwässerungsmittel sehr stark beeinträchtigen. Der Gehalt des Papierstoffs an solchen Störstoffen kann beispielsweise mit dem Summen-Parameter chemischer Sauerstoffbedarf (CSB-Wert) charakterisiert werden. Die CSB-Werte solcher Papierstoffe betragen 300 - 30.000, vorzugsweise 1.000 - 20.000 mg Sauerstoff/kg der wäßrigen Phase des Papierstoffs. Diese Mengen an Störstoffen führen zu einer starken Beeinträchtigung der Wirksamkeit üblicher kationischer Entwässerungs- und Retentionsmittel, solange sie in Abwesenheit von Fixiermitteln bei der Papierherstellung eingesetzt werden.

Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchlichen Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff, thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoffe kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendet man die ungebleichten Zellstoffe, die auch als ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen wird auch Altpapier verwendet, entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen.

Pulpen der oben beschriebenen Art enthalten mehr oder weniger größere Mengen an Störstoffen, die, wie bereits oben erläutert, mit Hilfe des CSB-Werts erfaßt werden können oder auch mit Hilfe des sogenannten kationischen Bedarfs. Unter dem kationischen Bedarf wird diejenige Menge eines kationischen Polymeren verstanden, die notwendig ist, um eine definierte Menge des Siebwassers zum isoelektrischen Punkt zu bringen. Da der kationische Bedarf sehr stark von der Zusammensetzung des jeweils für die Bestimmung verwendeten kationischen Retentionsmittels verantwortlich ist, wurde zur Standardisierung ein gemäß Beispiel 3 der DE-C-2 434 816 erhaltenes Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin eingesetzt, das mit Ethylenimin gepropft und mit Polyethylenlykoldichlorhydrinether vernetzt war, vgl. das unten beschriebene Polymer I. Die Störstoffe enthaltenden Pulpen haben die oben angegebenen CSB-Werte und weisen einen kationischen Bedarf von mehr als 50 mg Polymer I/I Siebwasser auf.

Gemäß Erfindung verwendet man als Fixiermittel für Störstoffe enthaltende Papierstoffe hydrolysierte Homo- und/oder Copolymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 % Polyme-

risate dieser Art sind beispielsweise aus der EP-A-0 216 387 bekannt. Zu ihrer Herstellung polymerisiert man beispielsweise N-Vinylformamid und spaltet aus dem Polymeren durch Hydrolysieren in Gegenwart von Säuren oder Basen Formylgruppen ab. Die Abspaltung der Formylgruppe aus den N-Vinylformamid-Einheiten einpolymerisiert enthaltenden Polymerisaten führt zur Bildung von Vinylamin-Einheiten im Polymerisat. Der Hydrolysegrad des einpolymerisierten N-Vinylformamids beträgt mindestens 60, vorzugsweise 70 - 100 mol-%.

Die als Fixiermittel in Betracht kommenden Copolymerisate leiten sich von Copolymerisaten ab, die 95 - 10 mol-% N-Vinylformamid und 5 - 90 mol-% eines ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylpropionat, der C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, der Ester, Nitrile und Amide von Acrylsäure und Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten, wobei die Formylgruppen im Copolymerisat zu mindestens 60, vorzugsweise 70 bis 100 % hydrolysiert sind und somit als Aminogruppen vorliegen. Die Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure leiten sich von Alkoholen mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen ab. Bevorzugt ist der Einsatz von hydrolysierten Polymerisaten, die erhältlich sind durch Polymerisieren von

- a) 100 - 10 mol-% Vinylformamid und
- b) 0 - 90 mol-% Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und

aus denen im Anschluß an die Polymerisation 60 - 100 % der Formylgruppen aus den einpolymerisierten Einheiten a) und 60 - 100 % der Acetyl- und/oder Propionylgruppen aus den einpolymerisierten Einheiten b) des Copolymerisats abgespalten sind. Die Abspaltung der Formylgruppen aus den Copolymerisaten erfolgt vorzugsweise mit Salzsäure oder Natronlauge und kann in dem Temperaturbereich von beispielsweise 20 - 100°C durchgeführt werden.

Die Abspaltung der Formylgruppen kann jedoch auch unter Ausschluß von Wasser mit Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff durchgeführt werden. Hierbei entsteht aus einer N-Formylgruppe des Copolymerisats unter Abspaltung von Kohlenmonoxid eine Aminogruppe. Bei der Einwirkung von Säuren oder Basen auf Copolymerisate aus N-Vinylformamid und Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylpyrrolidon und C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylvinylethern werden die Comonomeren des N-Vinylformamids chemisch kaum verändert, während das einpolymerisierte N-Vinylformamid zumindest partiell hydrolysiert wird. Bei Copolymerisaten des N-Vinylformamids mit Vinylacetat und/oder Vinylpropionat erhält man beispielsweise bei der Einwirkung von Salzsäure bei einer Temperatur von 50°C hydrolysierte Produkte, bei denen das einpolymerisierte Vinylacetat bzw. Vinylpropionat nicht hydrolysiert ist, dagegen das einpolymerisierte N-Vinylformamid zu mindestens 60 %. Behandelt man Copolymerisate aus N-Vinylformamid und Vinylacetat bzw. Vinylpropionat bei einer Temperatur von 50°C mit Na-tronlauge, so werden die Formylgruppen aus dem einpolymerisierten N-Vinylformamid als auch die Acetyl- bzw. Propionylgruppen aus den einpolymerisierten Vinylacetat bzw. Vinylpropionat in etwa gleichem Maße aus dem Copolymerisat abgespalten. Der Hydrolysegrad der Polymerisate hängt hauptsächlich von der eingesetzten Menge an Säure oder Base und der Temperatur bei der Hydrolyse ab.

Die Homo- und Copolymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 % haben K-Werte nach Fikentscher (gemessen in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% und einer Temperatur von 25°C) von 30 - 150, vorzugsweise 60 - 90. Die Fixiermittel werden bei dem erfindungsgemäß Verfahren in üblichen Mengen, d.h. von 0,02 - 2, vorzugsweise 0,05 - 0,5 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, eingesetzt.

Als kationische Retentionsmittel können sämtliche dafür im Handel erhältliche Produkte verwendet werden. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Polyethylenimine, Polyamine mit einem Molekulargewicht von mehr als 50.000, Polyamidoamine, die gegebenenfalls durch Aufpropfen von Ethylenimin modifiziert sind, Polyetheramine, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyrrolidine, Polyvinylimidazoline, Polyvinyltetrahydropyridine, Polydialkylaminoalkylvinylether, Polydialkylaminoalkyl(meth)acrylate in protonierter oder quaternisierter Form. Weitere geeignete Verbindungen sind beispielsweise Polydiallyldialkylammoniumhalogenide, insbesondere Polydiallyldimethylammoniumchlorid. Besonders bevorzugte Retentionsmittel sind Polyamidoamine aus Adipinsäure und Polyalkylenpolyaminen, wie Diethylentriamin, die mit Ethylenimin gepropft und mit Polyethylenglykoldichlorhydrinethern gemäß der Lehre der DE-C-2 434 816 oder mit Epichlorhydrin vernetzt sind, sowie handelsübliche Polyethylenimine und Copolymerisate aus Acrylamid oder Methacrylamid und Di-alkylaminoethylacrylaten oder -methacrylaten, z.B. Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Dimethylaminoethylacrylat oder Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Diethylaminoethylacrylat. Basische Acrylate liegen vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form vor. Die Quaternisierung kann beispielsweise mit Methylchlorid oder Dimethylsulfat erfolgen. Die kationischen Retentionsmittel haben K-Werte nach Fikentscher (bestimmt in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% und einer Temperatur von 25°C) von mindestens 180.

Erfindungsgemäß erfolgt die Entwässerung störstoffhaltiger Papierstoffe in Gegenwart von hydrolysiertem N-Vinylformamid-Polymerisaten als Fixiermittel und den üblicherweise verwendeten kationischen Retentionsmitteln. Vorzugsweise setzt man den Papierstoff zuerst das Fixiermittel und danach das Retentionsmittel zu. Sie können jedoch auch gleichzeitig dem Papierstoff zugefügt werden. Wesentlich ist ledig-

lich, daß die Entwässerung des Papierstoffs in Gegenwart von Fixiermittel und Retentionsmittel erfolgt. Die Retentionsmittel werden in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, angewendet. Das Verhältnis von Fixiermittel zu Retentionsmittel beträgt im allgemeinen 1 : 2 bis 5 : 1. Gegenüber herkömmlichen Kombinationen aus Fixiermitteln und kationischen Retentionsmitteln erhält man nach dem erfundungsgemäßen Verfahren eine verbesserte Retention und eine beschleunigte Entwässerung des Papierstoffs.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Angaben in Prozent beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe.

Bestimmung der Entwässerungszeit:

1 Liter der zu prüfenden Faserstoffaufschämmung wird jeweils in einem Schopper-Riegler-Testgerät entwässert. Die Zeit, in der 700 ml Wasser aus dem Schopper-Riegler-Testgerät ausliefen, wurde als Entwässerungszeit angegeben.

Der chemische Sauerstoffbedarf, CSB-Wert, wurde nach DIN 38 409 bestimmt.

Die Lichtdurchlässigkeit des Siebwassers wurde mit dem Zeiss-Spektralfotometer PM 7 gemessen. Sie ist ein Maß für die Retention von Fein- und Füllstoffen. Sie wird in Prozent angegeben. Je höher der Wert für die Lichtdurchlässigkeit ist, desto besser ist die Retention.

Kationischer Bedarf:

Die Menge an Polymer I, die notwendig ist, um ein Liter Siebwasser zum isoelektrischen Punkt zu bringen. Die Endpunktbestimmung erfolgte mit Hilfe der Polyelektrolyt titration nach D. Horn, Progr. Colloid & Polym. Sci. Bd. 65, 251 - 264 (1978).

Der K-Wert der Polymerisate wurde nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie Band 13, 48 - 64 und 71 - 74 (1932) in 5 %iger wärmiger Kochsalzlösung bei einer Temperatur von 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% gemessen. Dabei bedeutet  $K=k \cdot 10^3$ .

Verwendete kationische Retentionsmittel

Polymer 1: Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, das mit Ethylenimin gepropft und mit Polyethylenglykoldichlorhydrinether vernetzt wurde gemäß den Angaben in Beispiel 3 der DE-C-2 434 816.

Polymer 2: Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, das mit Ethylenimin gepropft und Epichlorhydrin vernetzt wurde.

Polymer 3: Handelsübliches hochmolekulares Polyethylenimin, das mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt war.

Polymer 4: Copolymerisat aus 70 % Acrylamid und mit 30 % N-Dimethylamino- ethylacrylat in Form des Methochlorids vom K-Wert 220.

Als Fixiermittel wurden eingesetzt:

Polymer A: Hydrolysiertes Homopolymerisat von N-Vinylformamid mit einem Hydrolysegrad von 96 % und einem K-Wert von 75.

Polymer B: Hydrolysiertes Copolymerisat 70 % N-Vinylformamid und 30 % Vinylacetat, bei dem 96 % der Formylgruppen des einpolymerisierten N-Vinylformamids und 68 % der einpolymerisierten Vinylacetatgruppen hydrolysiert waren. Der K-Wert des hydrolysierten Copolymerisats betrug 75.

Polymer C: Handelsübliches Kondensat aus Dicyandiamid und Formaldehyd als Vergleich mit dem Stand der Technik.

Polymer D: Handelsübliches Homopolymerisat des Diallyldimethylammoniumchlorids vom K-Wert 100 als Vergleich.

Beispiel 1

Man stellte mehrere Proben von Störstoffen enthaltenden Papierstoffen her, indem man jeweils zu einem Liter eines holz- und kaolinhaltigen Zeitungspapierstoffs der Stoffdichte 2 g/l mit einem pH-Wert von 7 und einem Malgrad von 68°SR (Schopper-Riegler) jeweils 0,2 % des Natriumsalzes der Huminsäure als Störstoff hinzugab. Dann dosierte man jeweils die in Tabelle 1 angegebenen Mengen von Polymer A bzw. Polymer C in den Störstoffen enthaltenden Papierstoff, gab danach jeweils 0,06 % der in Tabelle 1 angegebenen Reten-

tionsmittel hinzu und bestimmte die Entwässerungszeit. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 angegeben.

5 Tabelle 1

Entwässerungszeit [sec.]

| 10                     | Fixiermittel<br>in Mengen von | Polymer A<br>0,2 % | Polymer A<br>0,4 % | Polymer C (Vergleich)<br>0,2 % | Polymer C (Vergleich)<br>0,4 % |
|------------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>Retentionmittel</b> |                               |                    |                    |                                |                                |
| 15                     | Polymer 1                     | 52                 | 38                 | 70                             | 66                             |
|                        | Polymer 2                     | 44                 | 34                 | 77                             | 63                             |
|                        | Polymer 3                     | 51                 | 33                 | 86                             | 65                             |
|                        | Polymer 4                     | 21                 | 20                 | 30                             | 27                             |

20 Beispiel 2

Als Stoffmodell verwendete man einen holz- und kaolinhaltigen Zeitungspapierstoff der Dichte 2 g/l mit einem pH-Wert von 7 und einem Mahlgrad von 68°SR. Der Papierstoff enthielt außerdem 3 % Natriumligninsulfonat als Störstoff. Zu Proben dieses Papierstoffs gab man jeweils die in Tabelle 2 angegebenen Mengen an Fixiermittel und danach 0,06 % Polymer 1 als kationisches Retentionsmittel zu. Man bestimmte zunächst in einem Schopper-Riegler-Testgerät die Entwässerungszeit und an dem dabei erhaltenen Filtrat die Lichtdurchlässigkeit. Außerdem wurden auf dem Rapid-Köthen-Gerät Blätter mit einem Flächengewicht von 70 g/m<sup>2</sup> gebildet und deren Aschegehalt bestimmt. Die jeweils angewendeten Mengen sowie die damit erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

| 35 |                                | Entwässerungs-<br>zeit [sec.] |       | Lichtdurchlässig-<br>keit |       | Asche [%] |       |
|----|--------------------------------|-------------------------------|-------|---------------------------|-------|-----------|-------|
|    |                                | 0,2 %                         | 0,4 % | 0,2 %                     | 0,4 % | 0,2 %     | 0,4 % |
| 40 | Polymer A<br>(gemäß Erfindung) | 112                           | 110   | 18,4                      | 27,0  | 11,1      | 13,8  |
|    | Polymer D<br>(Vergleich)       | 114                           | 113   | 16,3                      | 22,8  | 10,6      | 12,0  |
| 45 | ohne Fixiermittel              |                               | 116   |                           | 15,8  |           | 11,6  |

Beispiel 3

50 Ein Papierstoff mit einer Stoffdichte von 5 g/l aus 75 % Holzschliff, 25 % Kiefernulfatzellstoff, 35 % China-Clay vom Mahlgrad 25°SR mit einem pH-Wert von 7 wurde auf einer Versuchspapiermaschine bei einer Maschinengeschwindigkeit von 80 m/Minute zu Papier mit einem Flächengewicht von 60 g/m<sup>2</sup> verarbeitet. Der Papierstoff enthielt als Störstoff 0,2 % des Natriumsalzes der Huminsäure und 0,2 % Polymer 1 als Retentionsmittel. Unter diesen Bedingungen betrug die Entwässerungszeit 124 sec. und die Asche-Retention 57,4 %. In weiteren Versuchen setzte man dem oben beschriebenen Papierstoff die in Tabelle 3 angegebenen Polymeren zu. Die jeweils erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

|                    | Entwässerungszeit [sec.] | Asche-Retention [%] |
|--------------------|--------------------------|---------------------|
| Ohne               | 124                      | 57, 4               |
| Polymer 1 (Vergl.) | 81                       | 71, 1               |
| Polymer C (Vergl.) | 45                       | 75, 3               |
| Polymer A          | 12                       | 88, 4               |

Beispiel 4

Als Modellsubstanz diente ein holz- und kaolinhaltiger Zeitungspaperstoff der Stoffdichte 2 g/l mit einem pH-Wert von 7 und einem Maßgrad von 68°SR. Dazu gab man 3 % Natriumligninsulfonat als Störstoff. Der so erhaltene Paperstoff wurde in einem Schopper-Riegler-Gerät entwässert. Die Ergebnisse, die ohne Zusatz eines Retentions- und Entwässerungsmittels erhalten wurden, sind in Tabelle 4 angegeben, ebenso die Ergebnisse, die durch jeweiligen Zusatz von 0,2 % der in der Tabelle genannten Polymeren als Fixiermittel und anschließende Zugabe von 0,06 % Polymer 1 als Retentionsmittel erhalten wurden.

Tabelle 4

|                    | CSB-Wert (mg O <sub>2</sub> /l) | Kationischer Bedarf (mÄqu/l) an Polymer 1 |
|--------------------|---------------------------------|---|
| Ohne               | 1386                            | 1750                                      |
| Polymer C (Vergl.) | 1408                            | 1400                                      |
| Polymer A          | 1222                            | 1270                                      |
| Polymer B          | 1301                            | 1220                                      |

35

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Paperstoffs in Gegenwart von Fixiermitteln und kationischen Retentionsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fixiermittel hydrolysierte Homo- und/oder Copolymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 % einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fixiermittel hydrolysierte Homopolymerisate des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von 70 bis 100 % einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Fixiermittel hydrolysierte Copolymerisate des N-Vinylformamids einsetzt, die bis zu 90 mol-% ethylenisch ungesättigte Monomere aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylpropionat, der C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, der Ester, Nitrile und Amide von Acrylsäure oder Methacrylsäure einpolymerisiert enthalten, und bei denen der Hydrolysegrad der einpolymerisierten N-Vinylformamid-Einheiten 70 bis 100 % beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man hydrolysierte Polymerisate einsetzt, die erhältlich sind durch Polymerisieren von
  - (a) 100 bis 10 mol-% N-Vinylformamid und
  - (b) 0 bis 90 mol-% Vinylacetat und/oder Vinylpropionat
 und anschließende Abspaltung von 60 bis 100 % der Formylgruppen aus den einpolymerisierten Einheiten (a) und 60 bis 100 % der Acetyl- und/oder Propionylgruppen aus den einpolymerisierten Einheiten (b) des Copolymerisats.

5. Verwendung von hydrolysierten Homo- und/oder Copolymerisaten des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 % der einpolymerisierten N-Vinylformamid-Einheiten als Fixiermittel in Kombination mit einem kationischen Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs.

### Claims

10. 1. A process for the production of paper, board and cardboard by draining a paper stock containing undesirable substances in the presence of a fixing agent and a cationic retention aid, wherein and a hydrolyzed homoand/or copolymer of N-vinylformamide having a degree of hydrolysis of not less than 60% is used as the fixing agent.

15. 2. A process as claimed in claim 1, wherein a hydrolyzed homopolymer of N-vinylformamide having a degree of hydrolysis of from 70 to 100% is used as the fixing agent.

20. 3. A process as claimed in claim 1, wherein a hydrolyzed copolymer of N-vinylformamide which contains, as polymerized units, not more than 90 mol % of ethylenically unsaturated monomers from the group consisting of vinyl acetate, vinyl propionate, the C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl vinyl ethers, N-vinylpyrrolidone and the esters, nitriles and amides of acrylic acid and methacrylic acid, and in which the degree of hydrolysis of the polymerized N-vinyl-formamide units is from 70 to 100%, is used as the fixing agent.

25. 4. A process as claimed in claim 1, which comprises using a hydrolyzed polymer which is obtainable by polymerizing  
 (a) from 100 to 10 mol % of N-vinylformamide and  
 (b) from 0 to 90 mol % of vinyl acetate and/or vinyl propionate  
 and then eliminating from 60 to 100% of the formyl groups from the polymerized units a) and from 60 to 100% of the acetyl and/or propionyl groups from the polymerized units b) of the copolymer.

30. 5. Use of a hydrolyzed homo- and/or copolymer of N-vinylformamide, having a degree of hydrolysis of not less than 60% of the polymerized N-vinylformamide units, as a fixing agent in combination with a cationic retention aid in the production of paper, board and cardboard by draining a paper stock containing undesirable substances.

35

### Revendications

1. Procédé de fabrication de papier et de carton par déshydratation d'une pâte à papier contenant des matières perturbatrices en présence de fixateurs et d'agents de rétention cationiques, caractérisé en ce qu'on utilise, comme fixateurs, des homo- et/ou copolymères hydrolysés du N-vinylformamide ayant un degré d'hydrolyse d'au moins 60%.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise, comme fixateurs, des homopolymères hydrolysés du N-vinylformamide ayant un degré d'hydrolyse de 70 à 100%.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise, comme fixateurs, des copolymères hydrolysés du N-vinylformamide qui contiennent en liaison polymère jusqu'à 90% en moles de monomères à insaturation éthylénique du groupe de l'acétate de vinyle, du propionate de vinyle, des oxydes de vinyle et d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de la N-vinylpyrrolidone, des esters, nitriles et amides d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique, et dans lesquels le degré d'hydrolyse des motifs N-vinylformamide contenus en liaison polymère s'élève à 70-100%.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise des polymères hydrolysés qui sont obtenus par polymérisation de  
 (a) 100 à 10% en moles de N-vinylformamide et de  
 (b) 0 à 90% en moles d'acétate de vinyle et/ou de propionate de vinyle,  
 suivie d'enlèvement de 60 à 100% des groupements formyle des motifs (a) contenus en liaison polymère et de 60 à 100% des groupements acétyle et/ou propionyle des motifs (b) contenus en liaison polymère dans le copolymère.

5. Utilisation d'homo- et/ou de copolymères hydrolysés du N-vinylformamide, ayant un degré d'hydrolyse d'au moins 60% des motifs N-vinylformamide contenus en liaison polymère, comme fixateur en combinaison avec un agent de rétention cationique, dans la fabrication de papier et de carton par déshydratation d'une pâte à papier contenant des matières perturbatrices.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55